= ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.123.3:543.572.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Na,Ba||Br,MoO₄

© 2019 г. Е. Г. Данилушкина^{1, *}, И. К. Гаркушин¹, Д. С. Рыжкова¹

¹Самарский государственный технический университет, Россия, 443100 Самара, ул. Молодогвардейская, 244

**E-mail: e_danilu@mail.ru* Поступила в редакцию 24.12.2018 г. После доработки 08.02.2019 г. Принята к публикации 15.02.2019 г.

Проведено теоретическое разбиение трехкомпонентной взаимной системы Na,Ba||Br,MoO₄ на симплексы, определена стабильная диагональ системы и рассчитан тепловой эффект реакции в точке конверсии. Описано химическое взаимодействие в системе и фазовые равновесия, разграничены поля кристаллизации фаз. Для подтверждения теоретического разбиения проведено экспериментальное исследование стабильной диагонали и двух стабильных элементов трехкомпонентной взаимной системы Na,Ba||Br,MoO₄ методом дифференциального термического анализа. Установлено, что система Na,Ba||Br,MoO₄ относится к сингулярной необратимо-взаимной с эвтектическим типом плавления. Система разбивается стабильной секущей диагональю NaBr–BaMoO₄ на два стабильных фазовых треугольника: NaBr–BaBr₂–Na₂MoO₄ и NaBr–BaMoO₄–Na₂MoO₄. Результаты разбиения подтверждены данными рентгенофазового анализа. На стабильной секущей выявлена перевальная квазидвойная эвтектическая точка e 721°C. Определены координаты (температура плавления, состав) двух тройных эвтектик: E_1 586°C и E_2 525°C. Максимальное поле кристаллизации на квадрате составов отвечает тугоплавкому молибдату бария.

Ключевые слова: фазовые равновесия, дифференциальный термический анализ, фазовая диаграмма, эвтектика

DOI: 10.1134/S0044457X19080038

ВВЕДЕНИЕ

Большинство технологических процессов и конструирование изделий тесно связаны с использованием неорганических функциональных композиций на основе солей. Распространенными и важными в технологическом отношении являются соли галогенидов, молибдатов, сульфатов *s*-элементов [1–9]. Эти соединения востребованы в качестве сред для проведения химических реакций, электролитов различного назначения, флюсов для сварки и пайки, а также для рабочих тел тепловых аккумуляторов, работающих при высоких температурах [10-12], теплоносителей для отопительного оборудования жилых зданий [13]. Вследствие достаточно низкой вязкости и высокой теплопроводности расплавленные соли используются для теплообмена или охлаждения в различных системах, например, в солнечных электростанциях, находят применение при термообработке сталей [14]. Конструирование составов различного назначения тесно связано с изучением многокомпонентных систем [15].

Объектом исследования является трехкомпонентная взаимная система из бромидов и молибдатов натрия и бария Na,BallBr,MoO₄. Данные по исходным соединениям приведены в табл. 1 [16–18].

Трехкомпонентная взаимная система Na,BallBr,MoO₄ включает четыре составляющих вещества, образующих четыре двухкомпонентные системы, исследованные ранее [19–22].

Система BaBr₂–BaMoO₄ эвтектического типа с координатами эвтектики: 70 экв. % BaBr₂, 30 экв. % BaMoO₄, $t_{\pi\pi} = 758^{\circ}$ C (трехфазное равновесие $m_{e1} \rightleftharpoons BaBr_2 + BaMoO_4$).

Система NaBr–BaBr₂ имеет координаты эвтектической точки: 58 экв. % NaBr, 42 экв.% BaBr₂, $t_{nn} = 594^{\circ}$ C (трехфазное равновесие $\#_{e2} \rightleftharpoons$ \rightleftharpoons NaBr + BaBr₂) [19, 20].

Система NaBr–Na₂MoO₄ эвтектического типа с трехфазным равновесием $\#_{e3} \rightleftharpoons \text{NaBr} + \beta \text{-Na_2MoO_4}$ при 535°С и 44 экв. % NaBr, 54 экв. % Na₂MoO₄ [21]. В ликвидусе системы отмечаются полиморфные превращения Na₂MoO₄ при 635 (δ/γ) и 585°С (γ/β). В солидусе во всем интервале концентраций отмечается полиморфное превращение β/α -Na₂MoO₄ при 451°С.

Вещество	$\Delta_r H^\circ_{298},$ кДж/моль	$\Delta_r G^\circ_{298},$ кДж/моль	<i>t</i> _{пл} , °С	Температура полиморфных переходов
NaBr (кI, куб.)	-361.192	-349.129	747 ± 2	_
BaBr ₂ (к, ромб.)	-756.490	-732.263	857 ± 2	—
Na ₂ MoO ₄ (кІ, куб.)	-1469.002	-1355.147	688 ± 3	$451 \pm 5 (β/α)$ $585 \pm 5 (β/γ)$ $635 \pm 5 (δ/γ)$
ВаМоО ₄ (к, тетр.)	-1533.372	-1427.709	1458 ± 3	_

Таблица 1. Термодинамические и термические данные исходных солей [11, 12]

В системе Na₂MoO₄–BaMoO₄ отмечено образование эвтектики при 678°С и 95 экв. % Na₂MoO₄, 9.7 экв. % BaMoO₄ [22, 23] с фазовым равновесием $\mathfrak{m}_{e4} \rightleftharpoons \alpha' + BaMoO_4$, где α' – граничный твердый раствор на основе δ -Na₂MoO₄.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования является трехкомпонентная взаимная система из бромидов и молибдатов натрия и бария Na, BallBr, MoO₄. Экспериментальные исследования проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) [15, 24, 25]. Исходные реактивы квалификации "х. ч." (NaBr, BaBr₂, Na₂MoO₄, BaMoO₄) были предварительно обезвожены. Температуры плавления веществ соответствовали справочным данным [16–18]. Кривые нагревания и охлаждения образцов снимали на установке ДТА, включающей печь нагрева шахтного типа, датчик термоэдс, комбинированную платина-платинородиевую термопару, АЦП (аналого-цифровой преобразователь), программатор нагрева (охлаждения). Термоаналитические исследования проводили в стандартных платиновых микротиглях. Холодные спаи термопар термостатировали при 0°С в сосуде Дьюара с тающим льдом. Скорость нагрева (охлаждения) образцов составляла 10-15 град/мин. В качестве индифферентного вещества использовали свежепрокаленный Al₂O₃ (ч. д. а.). Масса навесок составляла 0.4 г. Градуировку термопар проводили по температурам плавления и полиморфных превращений безводных неорганических солей [16-18]. Точность измерения температур составляла ±2.5°С при точности взвешивания 0.1% на электронных весах Adventurer Ohaus RV214. Составы - молярные массы эквивалентов, выраженные в процентах.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ARL X'TRA (Си K_{α} -излучение) с использованием программных комплексов Crystallographica search-match и Siroquant.

Термодинамическое планирование и методика эксперимента

Проведено исследование трехкомпонентной взаимной системы Na,Ba||Br,MoO₄ с целью установления фазовых равновесий и нахождения точек, отвечающих нонвариантным составам системы.

В точке К (рис. 1) протекает реакция обмена:

 $BaBr_2 + Na_2MoO_4 \rightleftharpoons 2NaBr + BaMoO_4$,

для состава которой рассчитан тепловой эффект и энергия Гиббса реакции в точке конверсии

 $(\Delta_r H_{298}^{\circ} = -30.26 \text{ кДж}, \Delta_r G_{298}^{\circ} = -38.56 \text{ кДж}).$ По классификации А.Г. Бергмана, основанной на расчете теплового эффекта реакции в точке конверсии, система относится к сингулярной необратимо-взаимной [26–28] со стабильной диагональю NaBr–BaMoO₄. Она разбивает квадрат составов системы на два стабильных фазовых треугольника: NaBr–BaBr₂–Na₂MoO₄ и NaBr–BaMoO₄.

Для подтверждения разбиения системы исследовано взаимодействие смеси эквивалентных количеств солей – молибдата натрия и бромида бария (рис. 2). Образец состава 50 экв. % ВаВг₂ и 50 экв. % Na₂MoO₄ нагрели до 540°С, выдержали при этой температуре 30 мин. затем закалили во льду. По результатам РФА, в образце кристаллизуются две фазы – NaBr и BaMoO₄ (рис. 1), что также подтверждает теоретический вариант разбиения системы термодинамическим методом. Вариант разбиения подтвержден исследованием стабильной диагонали NaBr-BaMoO₄ (рис. 3), на которой определены температура плавления и содержание компонентов в квазидвойной эвтектической точке: 721°С, 11 экв. % ВаМоО₄, 89 экв. % NaBr.

Для экспериментального изучения системы по правилам проекционно-термографического метода [29] в стабильном треугольнике NaBr– BaBr₂–BaMoO₄ выбран и исследован политермический разрез AB (составы в поле кристаллизации



Рис. 1. Квадрат составов системы Na, Ba//Br, MoO₄.



Рис. 2. Дифрактограмма продуктов реакции для состава в точке конверсии К.

бромида бария, рис. 3). При изучении разреза установлено наличие третичной кристаллизации, соответствующей тройной эвтектике E_1 ($t_{E1} = 586$ °C). Пересечением ветвей вторичной кристаллизации молибдатов бария и бромида натрия с соответствующей эвтектической прямой в точке \overline{E}_1 определили проекцию тройной эвтектики на плоскость разреза AB с постоянным соотношением компонентов NaBr и BaMoO₄ (рис. 4). Иссле-

дованием разреза $\text{BaBr}_2 \rightarrow \overline{E}_1 \rightarrow E_1$ (рис. 5), исходящего из вершины BaBr_2 , найден состав тройной эвтектической точки E_1 : 586.60 экв. % BaBr_2 , 37 экв. % NaBr и 3 экв. % BaMoO_4 .

Аналогично проведено экспериментальное исследование стабильного треугольника NaBr– ВаМоО₄–Na₂MoO₄. В результате исследования политермического разреза CD определена темпе-

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 64 № 8 2019



Рис. 3. Политермический разрез стабильной диагонали NaBr–BaMoO₄.

ратура плавления эвтектики E_2 ($t_{E_2} = 525^{\circ}$ C), а также выявлено направление \overline{E}_2 на тройную эвтектическую точку (рис. 6) Исследованием разреза Na₂MoO₄ $\rightarrow \overline{E}_2 \rightarrow E_2$, исходящего из вершины молибдата натрия и проходящего через найденное направление, определен состав тройной эвтектической точки: 53 экв. % Na₂MoO₄ + 42 экв. % NaBr + + 5 экв. % BaMoO₄ (рис. 7).

Температуры плавления эвтектик E_1 и E_2 и нонвариантные равновесия приведены в табл. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе экспериментальных исследований установлено, что система Na,BallBr,MoO₄ относится к сингулярной необратимо-взаимной с эвтектическим типом плавления.



Рис. 4. Политермический разрез АВ.

Термохимические расчеты $\Delta_r H_{298}^\circ$ и $\Delta_r G_{298}^\circ$ реакции обмена для состава, отвечающего точке полной конверсии, исследование твердофазного взаимодействия смеси BaBr₂ + Na₂MoO₄, анализ продуктов взаимодействия методом РФА, а также исследование фазовой диаграммы квазибинарной системы NaBr–BaMoO₄ подтвердили вариант разбиения на два стабильных фазовых треугольника: NaBr–BaBr₂–Na₂MoO₄ и NaBr– BaMoO₄–Na₂MoO₄. На стабильной секущей выявлена перевальная квазидвойная эвтектическая точка *е* 721°С. Определены координаты (температура плавления, состав) двух тройных эвтектики: E_1 586°С и E_2 525°С и квазидвойной эвтектики e_5 721°С.

Максимальное поле из четырех полей кристаллизации на квадрате составов (рис. 3) отвечает тугоплавкому молибдату бария, оттесняющему поля кристаллизации остальных фаз к бинарным сторонам, что также является подтверждением сингулярного характера тройной взаимной системы. Фазовые равновесные состояния для раз-

Таблица 2. Характеристики точек нонвариантных равновесий в исследованных системах

Системо	Характер точки	Содержание компонентов, экв. %			t °C
Система		1	2	3	$\iota_{\Pi \Lambda}, C$
NaBr–BaMoO ₄	е	89	11	_	721
NaBr–BaBr ₂ –BaMoO ₄	E_1	37	60	3	586
NaBr–Na ₂ MoO ₄ –BaMoO ₄	E_2	42	53	5	525



Рис. 5. Политермический разрез $\operatorname{BaBr}_2 \to \overline{E}_1 \to E_1$.



Рис. 6. Политермический разрез CD.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 64 № 8 2019



Рис. 7. Политермический разрез $Na_2MoO_4 \rightarrow \overline{E}_2 \rightarrow E_2$.

Таблица 3. Фазовые равновесные состояния для различных элементов квадрата составов

Фазовое равновесие				
Дивариантные равновесия				
$\mathbf{x} \rightleftharpoons \mathrm{NaBr}$				
$\mathfrak{K} \rightleftharpoons \operatorname{BaMoO}_4$				
$\mathfrak{K} \rightleftharpoons \mathrm{BaBr}_2$				
$\mathfrak{K} \rightleftharpoons \beta$ -Na ₂ MoO ₄				
Моновариантные равновесия				
$x \rightleftharpoons BaBr_2 - BaMoO_4$				
$\mathfrak{K} \rightleftharpoons \mathrm{NaBr}-\mathrm{BaBr}_2$				
ж $ ightarrow$ NaBr−BaMoO ₄				
x \rightleftharpoons NaBr−β-Na ₂ MoO ₄				
ж \rightleftharpoons BaMoO ₄ −β-Na ₂ MoO ₄				
Нонвариантные равновесия				
$x \rightleftharpoons NaBr-BaBr_2-BaMoO_4$				
$x \rightleftharpoons NaBr-BaMoO_4-\beta-Na_2MoO_4$				

личных элементов квадрата составов приведены в табл. 3.

Имеющиеся в литературе данные по тройным взаимным системам Na,Ba||F,MoO₄, Na,Ba||Cl, MoO₄ [30] и исследованной в данной работе системе Na,Ba||Br,MoO₄ позволяют сравнить топологию фазовых диаграмм (рис. 8). В двойных системах NaF—Na₂MoO₄ и NaCl—Na₂MoO₄ образуются соединения 2NaF · Na₂MoO₄ и Na₃ClMoO₄ инконгруэнтного и конгруэнтного типа плавления соответственно. Поэтому системы Na,Ba||F(Cl),MoO₄ кроме основной стабильной диагонали NaF(Cl)— BaMoO₄ имеют секущие. Квадраты составов указанных систем имеют не четыре, а пять полей кристаллизации. Сравнение тепловых эффектов

реакций обмена систем Na,BallF,MoO₄ ($\Delta_r H_{298}^\circ =$

= -21.88 кДж), Na,Ba||Cl,MoO₄ ($\Delta_r H_{298}^\circ = -30.82 \text{ кДж}$) и Na,Ba||Br,MoO₄ ($\Delta_r H_{298}^\circ = -30.26 \text{ кДж}$) показывает, что все системы имеют сингулярный характер. Максимальное поле кристаллизации соответствует наиболее тугоплавкому компоненту – BaMoO₄.

Отличие систем Na,Ba $\|F(Cl),MoO_4$ от системы Na,Ba $\|Br,MoO_4$ в том, что в системах Na,Ba $\|F(Cl),MoO_4$ помимо реакций обмена протекают и реакции образования двойных соединений:

 $BaF_{2} + 2Na_{2}MoO_{4} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons (2NaF \cdot Na_{2}MoO_{4}) + BaMoO_{4},$ $BaCl_{2} + 3Na_{2}MoO_{4} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 2Na_{3}ClMoO_{4} + BaMoO_{4}.$

В каждой из систем Na,Ba||F(Cl),MoO₄, в отличие от системы Na,Ba||Br,MoO₄, выявлены три тройные нонвариантные точки: две эвтектики и перитектика в системе Na,Ba||F,MoO₄ и три эвтектики в системе Na,Ba||Cl,MoO₄.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлено разбиение трехкомпонентной взаимной системы Na,Ba||Br,MoO₄ и экспериментально установлены характеристики нонвариантных равновесий. На стабильной секущей NaBr–BaMoO₄ выявлена перевальная квазидвойная эвтектическая точка *e* 721°C. Определены координаты (температура плавления, состав) двух тройных эвтектик: $E_1 586°C$ и $E_2 525°C$. Максимальное поле кристаллизации на квадрате составов отвечает тугоплавкому молибдату бария.

Сравнение тройных эвтектик систем Na,BallHal,MoO₄ (Hal = F, Cl, Br) показало, что



Рис. 8. Ряд трехкомпонентных взаимных систем Na, BallF(Cl, Br), MoO₄.

самые низкоплавкие тройные эвтектики выявлены в трехкомпонентной взаимной системе Na,Ba||Br,MoO₄.

Помимо обширного применения солевых композиций низкоплавкие эвтектические составы тройных эвтектик могут быть рекомендованы для электролитического получения молибдена.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Самарского государственного технического университета (проект № 4.5534.2017/8.9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Ushak S., Fernández A.G., Grageda M. // Advances in Thermal Energy Storage Systems. 2015. P. 49.
- Коровин Н.В., Скундин А.М. и др. Химические источники тока. Справочник / Отв. ред. Коровин Н.В., Скундин А.М. М.: Изд-во МЭИ, 2003. 740 с.
- 3. Dinker Abhay, Agarwal Madhu, Agarwal G.D. // J. Energy Institute. 2017. V. 90. № 1. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.joei.2015.10.002
- Kochkarov Zh.A., Zhizhuev R.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 4. Р. 387. [Кочкаров Ж.А., Жижуев Р.А. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 4. С. 545. https://doi.org/ 10.7868/S0044457X14040096]
- https://doi.org/10.1134/S0036023614040093 5. *Кочкаров Ж.А., Сокурова З.А., Битокова А.Р.* // Расплавы. 2017. № 2. С. 127.
- Kochkarov Zh.A., Khubaeva M.A., Shogenov I.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 2. Р. 282. [Кочкаров Ж.А., Хубаева М.В., Шогенов И.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 2. С. 321.] https://doi.org/10.1134/S0036023611020124
- Garkushin I.K., Ragrina M.S., Sukharenko M.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 1. Р. 98. [Гаркуиин И.К., Рагрина М.С., Сухаренко М.А. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 1. С. 94.

https://doi.org/10.7868/S0044457X18010130] https://doi.org/10.1134/S0036023618010084

- 8. *Mancini T.* Advantages of Using Molten Salt. Sandia National Laboratories. http://www.webcitation.org/60AE7heEZ
- 9. *Uhlíř J.* // Origin. Res. Article J. Nuclear Maters. 2007. V. 360. № 1. P. 6.
 - https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.08.008
- Garkushin I.K., Dvoryanova E.M., Gubanova T.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 3. Р. 324. [Гаркушин И.К., Дворянова Е.М., Губанова Т.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 3. С. 374. https://doi.org/10.7868/S0044457X14120095] https://doi.org/10.1134/S0036023614120092
- Гаркушин И.К., Егорцев Г.Е., Истомова М.А. // Электрохимическая энергетика. 2009. Т. 9. № 2. С. 95.
- 12. Быстров В.П., Ливчак А.В. Теплоаккумуляторы с использованием фазового перехода // Вопросы экономии теплоэнергетич. ресурсов в системах вентиляции и теплоснабжения. Сб. науч. трудов. М.: Изд-во ЦНИИЭПИО, 1984.
- Zhihang Zhao, Mohammad T.Arif, Amanullah M.T.O. // Energy Procedia. 2017. V. 110. P. 243. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.134
- 14. *Rapp Bob // Mater*. Today. 2015. V. 8. № 12. P. 6. https://doi.org/10.1016/S1369-7021(05)71195-0
- 15. Гаркушин И.К., Кондратюк И.М., Егорцев Г.Е. и др. Теоретические и экспериментальные методы исследования многокомпонентных систем. Самара: СамГТУ, 2012. 125 с.
- Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНИТИ, 1981. Вып. Х. Ч. 1. 300 с.
- Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНИТИ, 1981. Вып. Х. Ч. 2. 440 с.
- 18. База данных. Термические константы веществ. Ин-т теплофизики экстремальных состояний РАН Объединенного ин-та высоких температур РАН. Химический факультет МГУ М.В. Ломоносова http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 64 № 8 2019

- Данилушкина Е.Г., Кондратюк И.М., Гаркушин И.К. и др. // Междунар. конф. "Физико-химический анализ жидкофазных систем". Тез. докл. Саратов: СГУ, 2003. 159 с.
- Данилушкина Е.Г., Дворянова Е.М., Кондратюк И.М., Гаркушин И.К. // Матер. Всерос. конф. по термич. анализу. Самара: Самарск. гос. арх.-стр. акад., 2003. С. 51.
- Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И. и др. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. М.: Изд-во АН СССР, 1961. Т. 1. 845 с.
- 22. Verdiev N.N., Babaev B.D., Gasanaliev A.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 1996. V. 41. № 2. Р. 296. [Вердиев Н.Н., Бабаев Б.Д., Гасакалиев А.М. // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. № 2. С. 309.]
- Космынин А.С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных системах. Автореф. дис. ...канд. хим. наук. Куйбышев, 1977. 20 с.

- 24. *Уэндландт У.* Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 526 с.
- 25. *Егунов В.П.* Введение в термический анализ. Самара: СамВен, 1996. 270 с.
- 26. *Бергман А.Г., Бухалова Г.А.* // Изв. сектора физ.хим. анализа. 1952. Т. 21. С. 228.
- 27. Лупейко Т.Г., Тарасов Н.И., Зяблин В.Н. и др. // Новые возможности расчетов термодинамических характеристик солевых систем на основе их диаграмм плавкости. М., 2012. С. 90.
- Васина Н.А., Грызлова Е.С., Шапошникова С.Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М.: Химия, 1984. 112 с.
- 29. Космынин А.С., Трунин А.С. // Тр. Самар. научн. школы по физ.-хим. анализу многокомпонентных систем. 2006. 183 с.
- Трунин А.С. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем. Самара: СамГТУ, 1997. 307 с. ISBN 5-230-558-3